

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-34481

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
D 2 1 H 19/38		D 2 1 H 1/22	B
27/00		5/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平9-191292	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月16日	(72) 発明者	土屋 勝 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	斎藤 洋一 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高インク吸収速度を保持したままで膜厚を不要に増大させることなくインク吸収容量を増大させたインク吸収層を支持体上に有し、ひび割れの少ないインクジェット記録用紙、また高耐水性と高耐湿性を有し、かつ高インク吸収速度と高インク吸収容量を有するインクジェット記録用紙及び該記録用紙の製造方法の提供。

【解決手段】 支持体上に、硬膜された親水性バインダーを含有する実質的に空隙を有しない第1のインク吸収層と平均粒径が100nm以下の無機微粒子および親水性バインダーを含有する空隙層を有する第2のインク吸収層をこの順に設けたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、硬膜された親水性バインダーを含有する実質的に空隙を有しない第1のインク吸収層と平均粒径が100nm以下の無機微粒子および親水性バインダーを含有する空隙層を有する第2のインク吸収層をこの順に設けたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項2】 前記第1のインク吸収層に用いられる親水性バインダーの30～100重量%がゼラチンであることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項3】 前記第1の親水性バインダー量が記録用紙1m²あたり0.5～5gであることを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項4】 前記第2のインク吸収層が油滴を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項5】 前記第2のインク吸収層が少なくともカチオン性のポリマー媒染剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項6】 前記第1のインク吸収層および第2のインク吸収層がカチオン性の非ポリマー媒染剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項7】 支持体上に、硬膜された親水性バインダーを含有する実質的に空隙を有しない第1のインク吸収層と平均粒径が100nm以下の無機微粒子および親水性バインダーを含有する空隙層を有する第2のインク吸収層をこの順に設けてなるインクジェット記録用紙の製造方法において、第1のインク吸収層を形成する硬膜剤を含有する塗布液を支持体上に塗布乾燥した後、第1のインク吸収層の硬膜度を5以下にしてから第2の空隙層を有するインク吸収層を形成する塗布液を第1のインク吸収層の上に塗布乾燥して得られるものであることを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項8】 支持体上に、硬膜された親水性バインダーを含有する実質的に空隙を有しない第1のインク吸収層と平均粒径が100nm以下の無機微粒子および親水性バインダーを含有する空隙層を有する第2のインク吸収層をこの順に設けてなるインクジェット記録用紙の製造方法において、第1のインク吸収層を形成する塗布液と、第2の空隙層を有する第2のインク吸収層を形成する塗布液を同時に支持体上に塗布することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性インクを用いて記録を行うインクジェット記録用紙およびその製造方法に関し、特に高いインク吸収速度と高いインク吸収容量

を有するインクジェット記録用紙とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。この方式で従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インクおよび装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンター、ファクシミリ、コンピューター端末等、さまざまな分野に急速に普及している。

【0003】 このインクジェット記録方式で使用されるインクジェット記録用紙（以下単に記録用紙ともいう）としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早く印字ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでぼやけないこと等が要求される。

【0004】 特にインク吸収速度が遅い場合には、2色以上のインク液滴が重なって記録される際に、記録用紙上で液滴がハジキ現象を起こしてムラになったり、また、異なる色の境界領域でお互いの色が滲んだりして画質を大きく低下させやすいために、記録用紙としては高いインク吸収性を持たせるようにすることが必要である。これらの問題を解決するために、従来から非常に多くの技術が提案されている。

【0005】 例えば、特開昭52-53012号公報に記載されている低サイズ原紙に表面加工用の塗料を湿潤させた記録用紙、特開昭55-5830号に記載されている支持体表面にインク吸収性の塗層を設けた記録用紙、特開昭56-157号公報に記載されている被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を含有する記録用紙、特開昭57-107878号に記載されている無機顔料と有機顔料を併用した記録用紙、特開昭58-110287号公報に記載されている2つの空孔分布ピークを有する記録用紙、特開昭62-111782号に記載されている上下2層の多孔質層からなる記録用紙、特開昭59-68292号、同59-123696号および同60-18383号公報などに記載されている不定形亀裂を有する記録用紙、特開昭61-135786号、同61-148092号および同62-149475号公報等に記載されている微粉末層を有する記録用紙、特開昭63-252779号、特開平1-108083号、同2-136279号、同3-65376号および同3-27976号等に記載されている特定の物性値を有する顔料や微粒子シリカを含有する記録用紙、特開昭57-14091号、同60-219083号、同60-210984号、同61-20797号、同61-1881

83号、特開平5-278324号、同6-92011号、同6-183134号、同7-137431号、同7-276789号等に記載されているコロイド状シリカ等の微粒子シリカを含有する記録用紙、および特開平2-276671号公報、同3-67684号公報、同3-215082号、同3-251488号、同4-67986号、同4-263983号および同5-16517号公報などに記載されているアルミナ水和物微粒子を含有する記録用紙等が多数知られている。

【0006】上記の中でも支持体自身に吸水性がある場合には、高い吸収容量とインク吸収性を持っておりインクの吸収という観点からは好ましいものであるが、支持体自身がインク溶媒を吸収するために、記録後にインク溶媒が乾燥した後で支持体が波打ち状になってシワが画像状に生じやすい問題がある。

【0007】一方、支持体为非吸水性である時にはこうした問題が無く高い濃度の鮮明な画像が得られる反面、支持体上に設けられたインク吸収層の空隙容量が制限を受ける。

【0008】例えば、乾燥膜厚が $40\mu\text{m}$ である皮膜において、固形分が均一な容積として仮に $22\mu\text{m}$ である皮膜を想定すると空隙量はインクジェット記録用紙 1m^2 当たり $(40-22)=18\text{ml}/\text{m}^2$ しか有さないことになり、記録方式にもよるが最大インク量付近でインク吸収容量が不足し兼ねない場合が生じ得る。インク吸収容量が不足する場合にはインクが溢れ、画像品質を大幅に劣化させる。

【0009】空隙構造を有するインク吸収層においては元々の皮膜の乾燥容量よりインク吸収量が少ないために多量のインクを十分吸収するためには乾燥膜厚を十分厚くする必要があるがこの場合、皮膜の脆弱性(特に低湿下のヒビワレや支持体に対する接着性)が低下しやすい。

【0010】一方、親水性バインダーの膨潤性でインクを受容するインクジェット記録用紙も知られている。このようなインクジェット記録用紙はインク吸収速度は空隙構造を有する記録用紙に比べて遅いものの、インクの吸収容量は親水性バインダーの膨潤する分だけあるために比較的高いインク吸収容量を持つことができる。

【0011】このため、膨潤型のインク吸収層と空隙層を有するインク吸収層を組み合わせることでインク吸収層にすることで高インク吸収速度と高インク吸収容量を達成するのに容易に類推される。

【0012】本発明者らはこの点につき検討した結果、インクを吸収する最上層に空隙構造を有する層を設け、支持体に近い側に膨潤層を設けることでインク吸収速度を低下させることなくインク吸収容量を増大させることができることを見いだしたが、製造時にひび割れが生じることが判明した。

【0013】このひび割れは、下層にあらかじめ膨潤層

として親水性バインダーを塗設しておき、この上に空隙構造を有するインク吸収層を設けた場合に生じる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の実態に鑑みてなされたものであって、本発明が解決しようとする第1の課題は、高インク吸収速度を保持したままで膜厚を不要に増大させることなくインク吸収容量を増大させたインク吸収層を支持体上に有し、ひび割れ少ないインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0015】また、本発明が解決しようとする第2の課題は、高耐水性と高耐湿性を有し、かつ高インク吸収速度と高インク吸収容量を有するインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0016】さらに本発明が解決しようとする第3の課題は上記記録用紙の製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は以下の構成により達成される。

【0018】1. 支持体上に、硬膜された親水性バインダーを含有する実質的に空隙を有しない第1のインク吸収層と平均粒径が 100nm 以下の無機微粒子および親水性バインダーを含有する空隙層を有する第2のインク吸収層をこの順に設けたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0019】2. 前記第1のインク吸収層に用いられる親水性バインダーの30~100重量%がゼラチンであることを特徴とする前記1に記載のインクジェット記録用紙。

【0020】3. 前記第1の親水性バインダー量が記録用紙 1m^2 あたり0.5~5gであることを特徴とする前記1または2に記載のインクジェット記録用紙。

【0021】4. 前記第2のインク吸収層が油滴を含有することを特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0022】5. 前記第2のインク吸収層が少なくともカチオン性のポリマー媒染剤を含有することを特徴とする前記1~4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0023】6. 前記第1のインク吸収層および第2のインク吸収層がカチオン性の非ポリマー媒染剤を含有することを特徴とする前記1~4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0024】7. 支持体上に、硬膜された親水性バインダーを含有する実質的に空隙を有しない第1のインク吸収層と平均粒径が 100nm 以下の無機微粒子および親水性バインダーを含有する空隙層を有する第2のインク吸収層をこの順に設けてなるインクジェット記録用紙の製造方法において、第1のインク吸収層を形成する硬膜剤を含有する塗布液を支持体上に塗布乾燥した後、第1のインク吸収層の硬膜度を5以下にしてから第2の空隙

層を有するインク吸収層を形成する塗布液を第1のインク吸収層の上に塗布乾燥して得られるものであることを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【0025】8. 支持体上に、硬膜された親水性バインダーを含有する実質的に空隙を有しない第1のインク吸収層と平均粒径が100nm以下の無機微粒子および親水性バインダーを含有する空隙層を有する第2のインク吸収層をこの順に設けてなるインクジェット記録用紙の製造方法において、第1のインク吸収層を形成する塗布液と、第2の空隙層を有する第2のインク吸収層を形成する塗布液を同時に支持体上に塗布することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【0026】以下、本発明を詳細に説明する。

【0027】本発明のインクジェット記録用紙に用いる支持体としては、従来インクジェット用記録用紙として公知のものを適宜使用できる。

【0028】透明支持体としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料からなるフィルムや板、およびガラス板などを挙げられ、この中でもOHPとして使用されたときの輻射熱に耐える性質のものが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さとしては、約10〜200 μ mが好ましい。透明支持体のインク受容層側およびバック層側には公知の下引き層を設けることが、インク受容層やバック層と支持体の接着性の観点から好ましい。

【0029】また、透明である必要のない場合に用いる支持体としては、例えば、一般の紙、合成紙、樹脂被覆紙、布、木材、金属等からなるシートや板、および上記の透光性支持体を公知の手段により不透明化処理したもの等を挙げることができる。不透明の支持体としては、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆるRCペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに白色顔料を添加してなるいわゆるホワイトベツトが好ましい。

【0030】上記支持体とインク受容層の接着強度を大きくする等の目的で、インク受容層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明の記録用紙は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録用紙であってもよい。

【0031】本発明のインクジェット記録用紙では紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像が得られるために特に好ましい。そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について以下に説明する。

【0032】紙支持体に用いられる原紙は木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロ

ピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることが出来るが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPおよびまたはLDPの比率は10重量%以上、70重量%以下が好ましい。

【0033】上記パルプは不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0034】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することが出来る。

【0035】抄紙に使用するパルプの含水度はCSFの規定で200〜500ccが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分重量%と42メッシュ算分の重量%との和が30乃至70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の重量%は20重量%以下であることが好ましい。

【0036】原紙の坪量は30乃至250gが好ましく、特に50乃至200gが好ましい。原紙の厚さは40乃至250 μ mが好ましい。

【0037】原紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることも出来る。原紙密度は0.7乃至1.2g/m²（JIS-P-8118）が一般的である。更に原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20乃至200gが好ましい。

【0038】原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

【0039】原紙のpHはJIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5〜9であることが好ましい原紙表面および裏面はを被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および/または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することが出来る。

【0040】特にインク受容層側のポリエチレン層は写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリエチレンに対して概ね3〜20重量%、好ましくは4〜13重量%である。

【0041】ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いる

ことも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際にいわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成した物も本発明で使用できる。

【0042】原紙の表裏のポリエチレンの使用量はインク受容層やバック層を設けた後で低湿および高温化でのカールを最適化するように選択されるが、概ねインク受容層側のポリエチレン層が20~40 μ m、バック層側が10~30 μ mの範囲である。

【0043】更に上記ポリエチレン被覆紙支持体は以下の特性を有していることが好ましい。

【0044】①引っ張り強さ：JIS-P-8113で規定される強度で縦方向が2乃至30Kg、横方向が1乃至20Kgであることが好ましい

②引き裂き強度はJIS-P-8116による規定方法で縦方向が10乃至200g、横方向が20乃至200gが好ましい

③圧縮弾性率 $\geq 10^3$ Kg f/cm²が好ましい

④表面ベック平滑度：JIS-P-8119に規定される条件で20秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い

⑤不透明度：直線光入射/拡散光透過条件の測定条件で可視域の光線での透過率が20%以下、特に15%以下が好ましい

⑥光沢度：75度鏡面光沢度 $\geq 30\%$ が好ましい

⑦原紙が含有する水分は5~10重量%が好ましい。

【0045】本発明の記録用紙は、支持体に近い側に設けられた親水性バインダーを含有する実質的に空隙を有しない第1のインク吸収層と、この上に設けられた空隙構造を有する第2のインク吸収層からなる。

【0046】第1のインク吸収層はインクを吸収して膨潤する層であるが、この層が無制限に膨潤する様な層である場合には、インクジェット記録時に画像部に小さなシワが寄ったりあるいはひび割れが生じやすい。このため、本発明のインクジェット記録用紙においては、親水性バインダーが硬膜されている必要がある。

【0047】第1のインク吸収層に用いられる親水性バインダーとしては、例えば、ゼラチンまたはゼラチン誘導体、ポリビニルピロリドン（平均分子量が約20万以上が好ましい）、プルラン、ポリビニルアルコールまたはその誘導体（平均分子量が約2万以上が好ましい）、ポリエチレングリコール（平均分子量が10万以上が好ましい）、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、ポリアクリル酸およびその塩、寒天、 κ -カラギーナン、 λ -カラギーナン、 ι -カラギーナン、キサンテンガム、ローカストビーンガム、アルギン酸、アラビアゴム、プルラン、特開平7-195826号および同7-97577号に記載のポリアルキレンオキサイド系共重合性ポリマー、水溶性ポリビニルブチラール、あるいは、特開昭6

2-245260号に記載のカルボキシル基やスルホン酸基を有するビニルモノマーの単独またはこれらのビニルモノマーを繰り返して有する共重合体等のポリマーを挙げることができる。これらの親水性バインダーは単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

【0048】好ましい親水性バインダーはゼラチンまたはその誘導体である。

【0049】ゼラチンは酸処理ゼラチンやアルカリ処理ゼラチンのいずれも用いることができる。

【0050】ゼラチン誘導体は、ゼラチンを無水フタル酸などの酸無水物やフェニルイソシアネートなどのイソシアネート類で処理してゼラチンのアミノ基を封鎖して得られるゼラチン誘導体が好ましく用いられる。

【0051】特に後述するカチオン性媒染剤を使用する場合にはゼラチンおよびゼラチン誘導体の中でも酸処理ゼラチンを使用するのが好ましく、特に等電点が6以上の酸処理ゼラチンが好ましく用いられる。

【0052】第1のインク吸収層が含有する親水性バインダーに対する上記ゼラチンおよびゼラチン誘導体の比率は30~100重量%が好ましく、特に50~100重量%用いるのが好ましい。

【0053】第1のインク吸収層が含有する親水性バインダーの量はインクジェット記録用紙1m²あたり0.5~5gであることが好ましく、0.5g未満の場合、本発明の効果であるインク吸収容量を増加させる効果が小さくなる。

【0054】また、5gを越える場合には印字部分にシワやひび割れが発生しやすくなる。

【0055】第1のインク吸収層には硬膜剤と反応して架橋し得る親水性バインダーが用いられる。そのような親水性バインダーは硬膜剤の種類により変わるが、第1のインク吸収層が含有する親水性バインダーの総量の30重量%以上は硬膜剤と架橋し得る親水性バインダーであるのが好ましい。

【0056】親水性バインダーと反応し得る硬膜剤としては、親水性バインダーが有する水酸基やアミノ基などと反応し得る化合物が用いられる。そのような硬膜剤としては、クロム化合物、アルミニウム化合物、ホウ酸などの無機化合物、エポキシ基、エチレンイミノ基、ビニルスルホン基、アクリロイル基、ホルミル基などを有する有機硬膜剤が用いられる。

【0057】後述のカチオン性のポリマー媒染剤または非ポリマー媒染剤を含有する場合には媒染剤との凝集防止や媒染剤の媒染能力を低下させないために、無機硬膜剤あるいはノニオン性またはカチオン性の有機硬膜剤を使用することが好ましい。

【0058】上記硬膜剤の使用量は親水性バインダーや硬膜剤の種類により異なるが、一般には架橋し得る親水性ポリマー1gに対して通常1~200mg、好ましくは5~100mgである。

【0059】硬膜剤の添加量の目安は一般には上記の量であるが、第1層の硬膜度が以下に従って求められる方法で測定した場合に通常0.5～5の範囲になるように決められるのが好ましい。

【0060】すなわち、非吸水性支持体上に第1層のみを塗布乾燥し、硬膜させた試料を30℃の純水中に1分間浸漬した時の吸水重量を皮膜の親水性バインダーの重量で割った値を硬膜度と言う。

【0061】硬膜度は5以下であるが、0.5未満の場合にはインク吸収量の増大効果が小さく、5を越える場合にはインクジェット記録時にシワやひび割れが発生しやすくなる。好ましい硬膜度は0.7～3である。

【0062】第1のインク吸収層は実質的に空隙を有していないことが必要である。

【0063】ここで実質的に空隙を有していないと言うことは、硬膜されている第1のインク吸収層の最大吸水量に対する第1層が有している空隙容量が20%以下であることを本発明では言う。

【0064】具体的には第1のインク吸収層には2次凝集した微粒子シリカ等の無機微粒子を添加することにより空隙が形成されることがあるが、これらの空隙容量が小さい場合には親水性バインダーの膨潤作用により封鎖されるために本来の空隙であるインク吸収速度にはほとんど影響を与えない。

【0065】第1のインク吸収層の空隙容量が増大してくると記録用紙全体の膜厚が増大してくるためにこれに伴う皮膜の脆弱性が低下するようになる。

【0066】第1のインク吸収層は親水性バインダーの組成や添加剤の種類の異なる2以上の親水性バインダー含有層を積層させたものも含まれる。この場合、硬膜度や親水性バインダーの量はこれら複数の親水性バインダー層全体について設定される。

【0067】次に第1のインク吸収層の上に設けられる第2のインク吸収層について説明する。

【0068】第2のインク吸収層は平均粒径が100nm以下の無機微粒子と親水性バインダーを含有する。

【0069】平均粒径が100nmを越える無機微粒子を使用した場合には記録用紙の光沢性が低下したり、インクジェット記録時のドットの真円度が低下したり不要なドットの広がりが生じたり、あるいは表面での乱反射による最高濃度の低下が生じたりして鮮明な画像が得にくくなる。

【0070】無機微粒子の下限は特に制約はないがその取り扱い性や製造時の安定性などから概ね10nm以上である。

【0071】無機微粒子の例としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウ

ム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーナイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることが出来る。

【0072】その様な無機微粒子は、1次粒子のままでバインダー中に均一に分散された状態で用いられることも、また、2次凝集粒子を形成してバインダー中に分散された状態で添加されても良い。

【0073】上記無機微粒子が1次粒子の2次凝集粒子を形成した形で用いられる場合、その1次粒子の粒径が30nm以下のものを使用することが光沢性の観点から好ましい。

【0074】1次粒子の粒径の下限は特に限定されないが粒子の製造上の観点から通常3nm以上、特に6nm以上が好ましい。

【0075】上記において無機微粒子の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値(個数平均)として求められる。ここで個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0076】本発明においては高い濃度を達成し、鮮明な画像を記録し低コストで製造できる等の点より、無機微粒子として、気相法により合成された微粒子シリカおよびコロイダルシリカから選ばれる固体微粒子を用いることが好ましいが気相法により合成されたシリカが最も好ましい。

【0077】気相法により合成された微粒子シリカは通常、四塩化珪素を水素及び酸素共に高温で燃焼して得られる1次粒子径が5～500nmのシリカ粉末であることが好ましく、本発明では特に50nm以下の1次粒子径を有するものが光沢性の点でより好ましい。

【0078】このような気相法シリカとしては現在市販されているものとしては日本アエロジル社の各種のアエロジルが該当する。

【0079】本発明で好ましく用いられるコロイダルシリカは、珪酸ナトリウムの酸等による複分解やイオン交換樹脂層を通過させて得られるシリカゾルを加熱熟成して得られるものであり、このコロイダルシリカをインクジェット記録用紙に使用することは、例えば、特開昭57-14091号、同60-219083号、同60-219084号、同61-20792号、同61-188183号、同63-17807号、同平4-93284号、同5-278324号、同6-92011号、同6-183134号、同6-297830号、同7-81214号、同7-101142号、同7-179029号、同7-137431号、および国際特許公開WO94/26530号などに記載されている。

【0080】コロイダルシリカの好ましい粒子径は通常

は5~100nmであるが特に7~50nmの粒子径が好ましい。

【0081】上記の気相法により合成されたシリカおよびコロイダルシリカは、その表面をカチオン変成されたものであってもよく、また、Al、Ca、MgおよびBa等で処理された物であってもよい。

【0082】第2のインク吸収層に用いられる親水性バインダーには、第1のインク吸収層で用いられる親水性バインダーと同様の親水性バインダーが好ましく用いられるが、特にポリビニルアルコールが好ましい。

【0083】このポリビニルアルコールにはカチオン変性、ノニオン変性およびアニオン変性の各変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0084】ポリビニルアルコールの平均重合度は造膜性の観点から1000~5000のものが好ましく用いられ、特に平均分子量が2000以上のものが好ましい。

【0085】ポリビニルアルコールのケン化度は70~100%のものが好ましく、80~100%のものが特に好ましい。

【0086】カチオン変成ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1~3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0087】カチオン性を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチルー(2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー(メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1, 1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

【0088】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1~10モル%が好ましく、より好ましくは0.2~5モル%である。

【0089】アニオン変性ポリビニルアルコールは例えば、特開平1-206088号公報に記載されているようなアニオン性を有するポリビニルアルコール、特開

昭61-237681号、および同63-307979号公報に記載されているような、ビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体、及び特開平7-285265号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0090】また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載された疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【0091】上記無機微粒子の親水性バインダーに対する重量比率は通常2~10の範囲であるが、特に3~9が好ましい。

【0092】記録用紙のインク吸収層には硬膜剤としてほう酸またはその塩が含有されることが好ましい。ほう酸またはその塩としては、硼素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩のことを示し、具体的にはオルトほう酸、メタほう酸、次ほう酸、四ほう酸、五ほう酸およびそれらの塩が含まれる。

【0093】第2のインク吸収層は空隙を形成する層であるが、空隙容量は記録用紙1m²あたり10~30mlである。

【0094】また、第2のインク吸収層の乾燥膜厚は通常15~45μmである。

【0095】第1および第2のインク吸収層には各種の添加剤を添加することが出来る。

【0096】中でもカチオン媒染剤は印字後の耐水性や耐湿性を改良するために好ましい。

【0097】カチオン媒染剤としては第1級~第3級アミノ基および第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好ましく用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤を使用することが特に好ましい。

【0098】ポリマー媒染剤としては、第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が耐候性や染料の染色性の強固さから好ましい。

【0099】好ましいポリマー媒染剤は上記第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体または縮重合体として得られる。

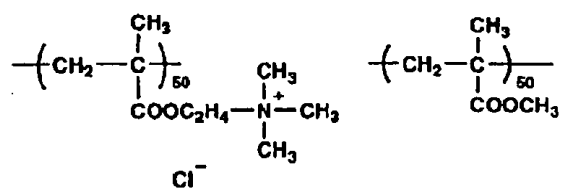
【0100】このポリマー媒染剤は水溶性ポリマーとしても、また、水分散性のラテックス粒子のいずれの形でも使用することができる。

【0101】ポリマー媒染剤の具体例を以下に挙げる。

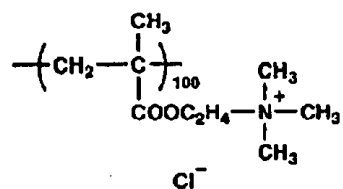
【0102】

【化1】

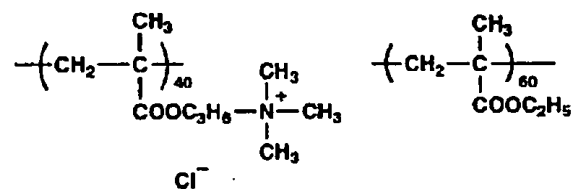
Mor-1



Mor-2



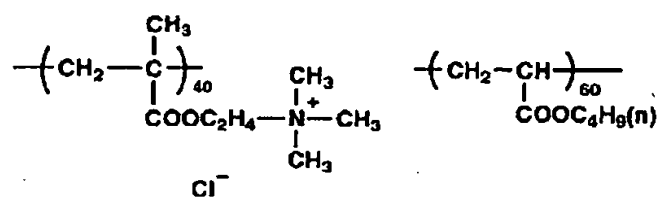
Mor-3



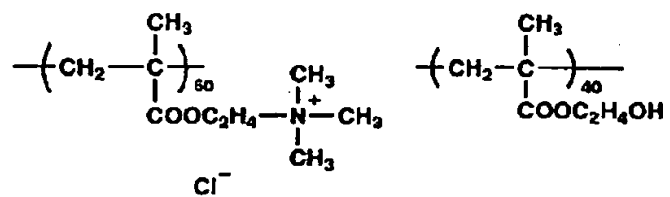
【0103】

【化2】

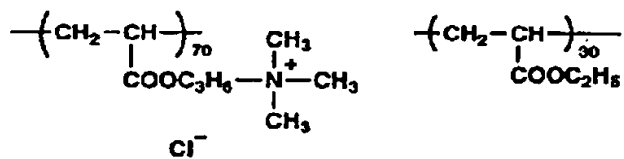
Mor-4



Mor-5



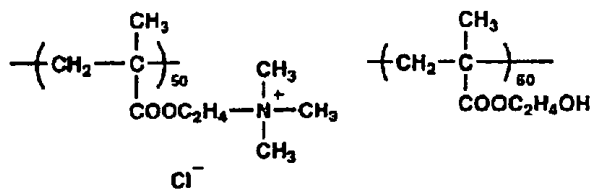
Mor-6



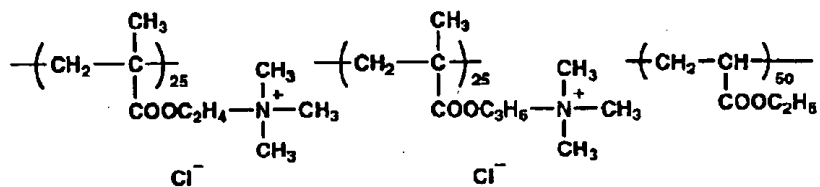
【0104】

【化3】

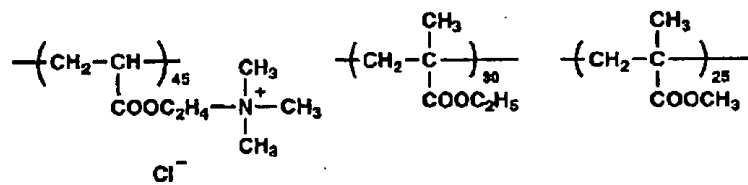
Mor-7



Mor-8



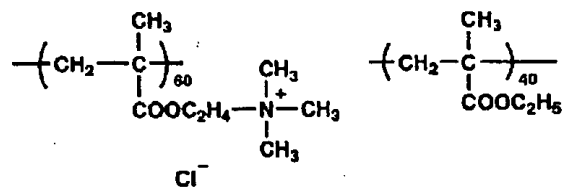
Mor-9



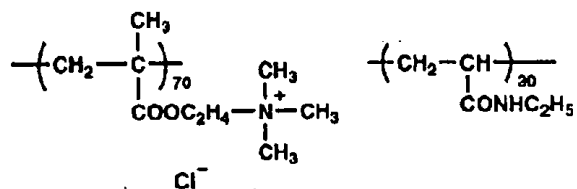
【0105】

【化4】

Mor-10



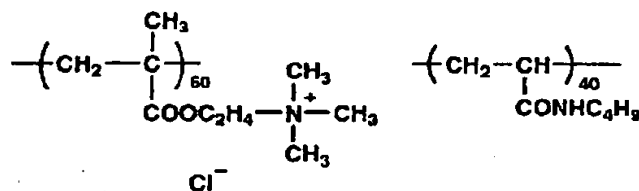
Mor-11



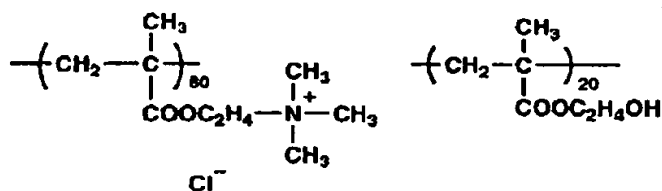
【0106】

【化5】

Mor-12



Mor-13

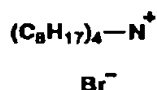
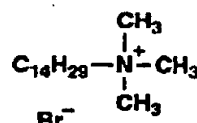
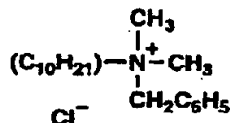
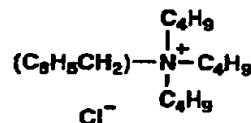
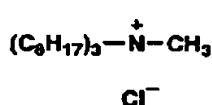


【0107】一方、カチオン性の非ポリマー性の媒染剤（以下、単に非ポリマー媒染剤ともいう）としては、炭素原子数の総和が12以上が好ましく、より好ましくは18以上の第4級アンモニウム塩基を有する化合物が用いられる。

【0108】カチオン性の非ポリマー性の媒染剤の例としてはたとえば以下の化合物を挙げることができる。

【0109】

【化6】



【0110】上記ポリマー媒染剤および非ポリマー媒染剤の使用量は記録用紙1m²あたり0.2～10g、好ましくは0.5～5gである。

【0111】特にカチオン性媒染剤がポリマー媒染剤である場合、少なくとも第2層のインク吸収層に含有させることが好ましいが、特に好ましくは第1のインク吸収層と第2のインク吸収層の両者に添加される。

【0112】一方、非ポリマー性の媒染剤を使用する場合には、第1のインク吸収層または第2のインク吸収層を形成する塗布液のいずれに添加しても塗布後に層間で拡散して均一化するためにどちらの層に添加しても耐水性と耐湿性の改良効果を得ることができるが、第1、第

2のインク吸収層に含有させることがより好ましい。

【0113】また、第2のインク吸収層は空隙構造であるために一般に固い層になる。このため、製造時やインクジェット記録後のインク溶媒の蒸発時にひび割れが生じやすいが、この問題を軽減するために少なくとも第2のインク吸収層には油滴を含有させることが好ましい。

【0114】油滴としては融点が40℃以下の疎水性化合物を乳化分散したものやガラス転移温度が40℃以下の重合体ラテックス粒子が用いられる。油滴の粒径は通常0.02～1μm、好ましくは0.05～0.5μm、特に好ましくは0.05～0.3μmのものが用いられる。

【0115】油滴の添加量は第2のインク吸収層が含有する無機微粒子に対して重量比で1~50重量%が好ましく、より好ましくは2~20重量%で用いられる。

【0116】この油滴は第2層だけでなく第1層にも用いることができるが効果の大きさから第2層には少なくとも用いることが好ましい。

【0117】上記以外に、例えば、特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号公報、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、アニオン、カチオンまたは非イオンの各種界面活性剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報および特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、消泡剤、ジエチレングリコール等の潤滑剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マツト剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0118】本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収性側とは反対側にはカール防止や印字直後に重ね合わせた際のくっつきやインク転写を更に向上させるために種々の種類のバック層を設けることが好ましい。

【0119】バック層の構成は支持体の種類や厚み、インク吸収性層の構成や厚みによっても変わるが一般には親水性バインダーや疎水性バインダーが用いられる。バック層の厚みは通常は0.1~10 μ mの範囲である。

【0120】また、バック層には他の記録用紙とのくっつき防止、筆記性改良、さらにはインクジェット記録装置内での搬送性改良のために表面を粗面化できる。この目的で好ましく用いられるのは粒径が2~20 μ mの有機または無機の微粒子である。

【0121】本発明のインクジェット記録用紙を用いてインクジェット記録する際、インクノズルから吐出される最大インク量は第2のインク吸収層が持つ空隙容量より多いがこの不足分は第1のインク吸収層の膨潤作用で補われる。

【0122】第1のインク吸収層の最大膨潤容量（これは実質的に第1層のインク吸収容量に等しい）は第2層の空隙容量に対して通常0.1~3倍、好ましくは0.3~2倍である。

【0123】次に本発明のインクジェット記録用紙の製造方法について説明する。

【0124】本発明の記録用紙を製造する方法には2つの方法が採用される。

【0125】第1の方法は、支持体上に第1のインク吸収層を形成する硬膜剤を含有する塗布液を支持体上に塗布乾燥後に、第1のインク吸収層の硬膜度を5以下にしてから第2の空隙層を有するインク吸収層を形成する塗

布液を第1のインク吸収層の上に塗布乾燥する方法である。

【0126】第2の方法は、支持体上に第1のインク吸収層を形成する塗布液と、第2の空隙層を有する第2のインク吸収層を形成する塗布液を同時に支持体上に塗布する方法である。

【0127】第1の方法においては、第1のインク吸収層と第2のインク吸収層が別々に塗布されるが、第1のインク吸収層の塗布乾燥後に一定レベルに硬膜した後に第2のインク吸収層を塗布することが必要である。

【0128】第2のインク吸収層を形成する塗布液を塗布して乾燥する際には、第1層が第2層用の塗布液から水分を吸水して膨潤する。この第1層の膨潤が大きき場合には第2層がそれだけ急速に水分を失うこととなり空隙層が急激に形成されることになる。また、第1層が膨潤状態から乾燥過程で収縮する際に第2層がすでに固い空隙層が形成されているために第2層に乾燥ムラ等による不均一な応力がかかりやすくなる。

【0129】上記の理由から、第1のインク吸収層の硬膜レベルが不十分な場合には第2のインク吸収層を塗布乾燥する際に表面に微小なひび割れやムラが発生しやすい。

【0130】このため第2のインク吸収層を塗布する前に第1のインク吸収層の硬膜度を5以下にするのが必要であり、特に3以下にするのが好ましい。硬膜度の下限は好ましくは0.5以上である。

【0131】ここで硬膜度は前記した方法によって測定されるものである。

【0132】硬膜度を上記の範囲にコントロールする方法は硬膜剤や親水性バインダーの種類や乾燥方法によっていくつかあり、たとえば塗布後の乾燥時に一定時間（たとえば10秒~10分間）高温状態（たとえば80~150℃）に保つ方法、乾燥最終過程でマイクロ波乾燥処理を施す方法、乾燥後、比較的低温（たとえば25~50℃）で1日~10日後保存して硬膜する方法等が挙げられる。

【0133】上記第2の方法は、第1のインク吸収層と第2のインク吸収層を同時塗布する方法である。この場合、第1のインク吸収層の持つ水分と第2のインク吸収層の持つ水分が比較的均等に減量していくために両方でムラがなく均一な膜が形成される。

【0134】この場合であっても、硬膜剤を使用するのが記録用紙の耐水性や印字後のひび割れをなくす観点から必要である。

【0135】上記インク吸収層の塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいはスライドホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられるが、特に多層同時塗布方式においては、カーテン塗布方法または

スライドホッパー塗布方式が好ましい。

【0136】塗布後の乾燥は、いったん冷却して塗布液の粘度を増大させるかゲル化させてから風を吹き付けて乾燥させるのが好ましい。

【0137】塗布液温度は通常は25～60℃であり、30～50℃が好ましい。冷却は塗布後の膜面温度が20℃以下、好ましくは15～5℃になるようにするのが好ましく、その後の乾燥は20～60℃の風を吹き付けて乾燥するのが均一な膜面を得るでんから好ましい。

【0138】塗布する湿潤膜厚は目的とする乾燥膜厚によって変わるが概ね50～300 μ m、好ましくは70～250 μ m、塗布速度は乾燥能力に大きく依存するが概ね20～200m/分である。乾燥時間は概ね2～10分である。

【0139】次に本発明の記録用紙を用いてインクジェット記録する時使用する場合の水溶性記録液について以下に説明する。

【0140】水溶性記録液は、通常は水溶性染料及び液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。水溶性染料としてはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料が使用できるが直接染料、または酸性染料が好ましい。

【0141】記録液の溶媒は水を主体としてなるが、記録液が乾燥した際に染料が析出してノズル先端や記録液供給経路での目詰まりを防止するために、通常沸点が120℃以上で室温で液状の高沸点有機溶媒が使用される。高沸点有機溶媒は水が蒸発した際に染料などの固形成分が析出して粗大析出物の発生を防止する作用を持つために水よりはるかに低い蒸気圧を有することが要求される一方、水に対して混和性が高い必要がある。

【0142】そのような目的で高沸点有機溶媒としては高沸点の有機溶媒が通常多く使用されるが、具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2-ヘキサンジオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール（平均分子量が約300以下）等のアルコール類が挙げられる。また、上記した以外にも、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等も使用できる。

【0143】これらの多くの高沸点有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセ

〔塗布液-1〕

酸処理ゼラチン（等電点=7.8）

リン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0144】記録液が含有するその他の添加剤としては、例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤、等が挙げられる。

【0145】記録液は記録用紙に対する濡れ性が良好にするため及びインクジェットノズルからの吐出を安定化させる目的で、25℃において、25～50dyne/cmが好ましく、より好ましくは28～40dyne/cmの範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【0146】また、記録液の粘度は通常25℃において2～10cPが好ましく、より好ましくは2.5～8cPである。また、記録液のpHは3～9が好ましいインクノズルから吐出される最小インク液滴としては1～30pLの容量の場合、記録用紙上で20～60 μ mの直径の最小ドット径が得られるので好ましい。このようなドット径で印字されたカラープリントは高画質画像を与える。好ましくは2～20pLの容積を有する液滴が最小液滴として吐出される場合である。

【0147】また、前記水性インクが、少なくともマゼンタおよびシアンについて、各々濃度が2倍以上異なる2種類のインクで記録する方式において、ハイライト部では低濃度のインクが使用されるためにドットの識別がしにくくなるが、本発明はかかる記録方式を採用した場合も適用できる。

【0148】インクジェット記録方法において、記録方法としては、従来公知の各種の方式を用いることができ、その詳細はたとえば、インクジェット記録技術の動向（中村孝一編、平成7年3月31日、日本科学情報株式会社発行）に記載されている。

【0149】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0150】実施例1

170g/m²の写真用原紙の両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（記録面側の厚さ35 μ mのポリエチレン層中にアナターゼ型二酸化チタンを13重量%含有、裏面側のポリエチレン層の厚みは25 μ mでポリエチレン層の上にTg=65℃のアクリル系ラテックス樹脂を固形分として0.6g/m²および平均粒径が約13 μ mのシリカをマット剤として0.3g/m²含有するバック層を有する）を用意した。

【0151】次に以下の組成の塗布液を調製した（いずれも塗布液1Lあたりの量で示す）。

【0152】

42g

サポニン(5%水溶液)	25ml
DIDP分散液(1)	40ml
酸化チタン分散液(2)	40ml
〔塗布液-2〕	
微粒子シリカ分散液(3)	450ml
(日本アエロジル工業株式会社製A200)	
カチオン性ポリマー(4)	2g
エタノール	35ml
n-プロパノール	10ml
酢酸エチル	5ml
ポリビニルアルコール	0.1g
(クラレ株式会社製PVA203)	
ポリビニルアルコール	12g
(クラレ株式会社製PVA235)	
ホウ酸	2.0g
ほう砂	1.0g
DIDP分散液(1): ジイソデシルフタレート(3g)と蛍光増白剤-1	
(0.15g)を酢酸エチル8mlに加熱溶解し、酸処	
理ゼラチンを8%とサポニンを2%含有する水溶液2	
0mlに混合し乳化分散してから全量を40mlに純	
水で仕上げる。	

【0153】酸化チタン(2): チタン工業株式会社製KR310の12gを純水30ml加えて高速ホモジナイザーを用いて10,000回転で5分間分散した後全量を純水で40mlに仕上げた。

【0154】微粒子シリカ(3): 日本アエロジル工業株式会社製A300の80gを純水400ml中に添加し乳化分散機で分散した後全量を純水で450mlに仕上げる。

【0155】カチオン性ポリマー(4): 例示媒染剤Mor-9

〔塗布液-1〕を40℃で上記の支持体上に湿潤膜厚が60μmで塗布後、皮膜温度が15℃以下になるように20秒以内に急速に冷却し、次いで25℃の風を30秒間、30℃の風を30秒間、40℃風を30秒間、45℃の風を30秒間、更に35℃の風を30秒間順次吹き付けて乾燥し、さらに25℃、相対湿度50%の雰囲気を経過させて調湿した。

【0156】次にこの上に〔塗布液-2を〕湿潤膜厚が150μmになるようにして塗布した。乾燥条件は皮膜温度が15℃以下になるように30秒以内に急速に冷却し、次いで35℃の風を60秒間、40℃の風を60秒間、45℃風を60秒間、更に40℃の風を30秒間順次吹き付けて乾燥し、さらに25℃、相対湿度50%の雰囲気を経過させて調湿し記録用紙-1を作成した。

【0157】一方、記録用紙-1において、〔塗布液-1〕に硬膜剤として2-ヒドロキシ-1,3-ビスビニルスルホニルプロパンをゼラチン1gあたり40mg添加した以外は記録用紙-1と同様にして記録用紙-2を

作成した。更に、記録用紙-2において、〔塗布液-1〕を塗布乾燥後、35℃で3日間保存した後で〔塗布液-2〕を記録用紙-1と同様にして塗布して記録用紙-3を得た。

【0158】更に、本発明外の比較試料として〔塗布液-1〕のみを湿潤膜厚が120μmになるように塗布した記録用紙-4、および〔塗布液-2〕のみを湿潤膜厚が150μmおよび250μmになるようにして塗布した記録用紙-5、6を作成した。

【0159】記録用紙-1~6はいずれも塗布後35℃で5日間保存した。

【0160】記録用紙-1、2および3において、〔塗布液-2〕を塗布する前の皮膜の硬膜度は以下の通りであった。

【0161】記録用紙-1: 水中で皮膜が溶解し硬膜度の測定が不可。

【0162】記録用紙-2: 4.3

記録用紙-3: 1.2

次に、得られた各記録用紙について以下の項目を評価した。

【0163】①塗布後のひび割れ: 100cm²あたりのひび割れ数を調べた

②インク吸収容量: キヤノン株式会社製インクジェットプリンタBJC-420でインク量を変化させながら記録用紙上でインクが溢れない最大のインク吐出量をインク吸収容量として求めた(cc/m²)

③インク吸収速度: 上記インクジェットプリンターで緑色を青および赤の反射濃度が約1.5になるように均一にベタ印字した部分をマイクロデンストメーターで任

意の50点の反射濃度を測定しその標準偏差を平均反射濃度で割った。この値の赤と青の平均値をインク吸収速度の目安とした。この値が小さいほどインク吸収速度が速い

④印字後のひび割れ：オンデマンド型インクジェットプリンターでベタ印字してから24時間後に目視で観察して100cm²あたりのひび割れ数を調べた

⑤光沢度：75度鏡面光沢度を調べた

⑥乾燥性：④試料に印字後普通紙を重ね合わせてインクが転写しなくなる時間を乾燥性として求めた。

【0164】得られた結果を表1に示す。

【0165】

【表1】

記録用紙	塗布後のひび割れ	インク吸収容量	インク吸収速度	印字後のひび割れ	光沢度	乾燥性
1(比較例)	>100	34	0.06	>100	58%	<10秒
2(本発明)	5	32	0.05	12	63%	<10秒
3(本発明)	2	31	0.06	4	85%	<10秒
4(比較例)	0	>40	0.21	0	82%	>30分
5(比較例)	1	20	0.05	2	87%	<10秒
6(比較例)	15	32	0.05	50	88%	<10秒

【0166】表1に示す結果から、空隙層の下層に膨潤層を設けた記録用紙-1~3は〔塗布液-2〕のみを湿润膜厚250μmで塗布した記録用紙-6より吸収容量が多いことがわかる。

【0167】しかしながら、記録用紙-1は塗布後のひび割れが多く光沢性も低い。

【0168】〔塗布液-1〕に硬膜剤を添加した記録用紙-2ではひび割れが大きく改善されている。特にひび割れが少ないのは〔塗布液-1〕に硬膜剤を添加して〔塗布液-2〕を塗布する前に加温処理して硬膜度を低下させた記録用紙である。

【0169】〔塗布液-1〕のみを塗布した記録用紙-4は光沢性は高いがインク吸収速度が低い。

【0170】〔塗布液-2〕のみを塗布した記録用紙-5はインク吸収速度は高いもののインク吸収容量が不十分で特に250μmで塗布した場合にはインク吸収容量は増加するがひび割れが増加してくる。

【0171】実施例-2

実施例-1で作成した記録用紙-3において、〔塗布液-2〕中に、〔塗布液-1〕に使用したDIDP分散液を塗布液1Lあたり40ml添加した以外は記録用紙と同様にして記録用紙-7を作成した。

【0172】結果を表2に示す。

【0173】

【表2】

記録用紙	塗布後のひび割れ	インク吸収容量	インク吸収速度	印字後のひび割れ	光沢度	乾燥性
7(本発明)	0	31	0.07	0	64%	<10秒

【0174】表2の結果から空隙層中に油滴を含有させることにより吸収速度・吸収容量・光沢度・乾燥性をほとんど劣化させることなくひび割れをほぼ完全に改善できることがわかる。

【0175】実施例-3

実施例-1で作成した記録用紙-3において、硬膜剤をジグリシジルアロバンに変更し、添加量をゼラチン1gあたり表3に示すように変更した以外は記録用紙-3と同様にして記録用紙-11~13を作成した。

【0176】第1のインク吸収層を塗布してから35℃で3日間保存した後の硬膜度を表3に示した。

【0177】

【表3】

記録用紙	硬膜剤量	硬膜度
11	4 mg	6.3
12	15 mg	3.2
13	40 mg	1.7

【0178】上記各記録用紙を実施例-1と同様の評価を行い表4に示す結果を得た。

【0179】

【表4】

記録用紙	塗布後のひび割れ	インク吸収容量	インク吸収速度	印字後のひび割れ	光沢度	乾燥性
11(比較例)	45	33	0.05	>100	54%	<10秒
12(本発明)	9	32	0.06	18	62%	<10秒
13(本発明)	3	32	0.06	7	67%	<10秒

【0180】表4の結果から、第1のインク吸収層の硬膜度が低い記録用紙-11は塗布後のひび割れが多いが、硬膜剤の増量で硬膜度が5以下になった記録試料-122、13はひび割れが少なく高インク吸収速度と高インク吸収容量を達成していることがわかる。

【0181】実施例-4
実施例-1で作成した記録用紙-3において、〔塗布液-1〕にカチオン性の媒染剤として、テトラデシルアン

モニウムクロライドを記録用紙1m²あたり2.5g添加し、〔塗布液-2〕からカチオン性ポリマー媒染剤(4)を除去した記録用紙-15を記録用紙-3と同様にして作成し、実施例-1と同様に評価し表5に示す結果を得た。

【0182】

【表5】

記録用紙	塗布後の ひび割れ	インク吸収 容量	インク吸収 速度	印字後 ひび割れ	光沢度	乾燥性
15(本発明)	4	32	0.07	6	62%	<10秒

【0183】媒染剤を変更しても記録用紙-3と同様にひび割れが少なく、高インク吸収性と高インク吸収容量を達成していることがわかる。

【0184】実施例-5
実施例-1で作成した記録用紙-3および実施例-2で作成した記録用紙-7において、〔塗布液-1〕と〔塗

布液-2〕を同時塗布する方法で塗布した記録用紙-3Aおよび7Aを作成した。実施例-1と同様に評価し表6に示す結果を得た。

【0185】

【表6】

記録用紙	塗布後の ひび割れ	インク吸収 容量	インク吸収 速度	印字後 ひび割れ	光沢度	乾燥性
3A(本発明)	0	33	0.06	1	68%	<10秒
7A(本発明)	0	32	0.05	2	66%	<10秒

【0186】表6の結果から、第1のインク吸収層と第2のインク吸収層を塗布しても実施例1と同様にひび割れの少ない高インク吸収速度と高インク吸収容量の記録用紙が得られることがわかる。

【0187】

【発明の効果】本発明によるインクジェット記録用紙及び該記録用紙の製造方法は、高インク吸収速度を保持したままで膜厚を不要に増大させることなくインク吸収容量を増大させたインク吸収層を支持体上に有し、また高耐水性と高耐湿性を有し、優れた効果を有する。